

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-272505

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

G02B 1/11  
C03C 15/00  
// C23F 4/00

(21)Application number : 2000-088524

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP  
TAKAHARA HIROSHIGE

(22)Date of filing : 24.03.2000

(72)Inventor : TAKAHARA HIROSHIGE  
TOYODA HIROSHI**(54) SURFACE TREATING METHOD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a surface treating method by which a spindle shape with a high aspect ratio is formed on an optical element so as to form an antireflection structure having antireflection effect to light having a wider wavelength range and small dependency on incident angle.

**SOLUTION:** A metallic mask is formed on an optical element in a dot array shape and the optical element is subjected to reactive ion etching. At this time, the optical element is etched until the metallic mask vanishes after the gradual reduction of the diameter of the mask and a spindle shape is formed on the optical element.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 19.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-272505

(P2001-272505A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 2 B 1/11		C 0 3 C 15/00	D 2 K 0 0 9
C 0 3 C 15/00		C 2 3 F 4/00	C 4 G 0 5 9
// C 2 3 F 4/00		G 0 2 B 1/10	A 4 K 0 5 7

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-88524(P2000-88524)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000.3.24)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 500079986

高原 浩滋

兵庫県尼崎市東園田町3丁目85番20号 メ

ゾンドヌーベル東園田101号室

(72) 発明者 高原 浩滋

兵庫県尼崎市東園田町3丁目85番20号メゾ

ンドヌーベル東園田101号

(74) 代理人 100085501

弁理士 佐野 静夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 より広い波長域を有する光に対して反射防止効果をもち、且つ入射角度依存性の小さい反射防止構造とするために、アスペクト比の大きい錘形状を光学素子上に形成する表面処理方法を提供する。

【解決手段】 光学素子上にドットアレイ状に金属のマスクを形成した後、反応性イオンエッチングを施し、その際金属マスク径が徐々に減少し、ついには消失するまでの間、光学素子をエッチングする事により、光学素子上に錘形状を形成する方法を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理部材上にドットアレイ状にマスクを形成してエッチングする表面処理方法であって、前記マスクの径が徐々に減少して該マスクが消失するまでの間、前記被処理部材をエッチングする事により、該被処理部材上に錘形状を形成する事を特徴とする表面処理方法。

【請求項2】 前記被処理部材は光学素子である事を特徴とする請求項1に記載の表面処理方法。

【請求項3】 前記被処理部材の材質は石英ガラスである事を特徴とする請求項1又は請求項2に記載の表面処理方法。

【請求項4】 前記マスクの材料は、Cr或いはAlのいずれかの金属である事を特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の表面処理方法。

【請求項5】 前記エッチングは、反応性イオンエッチングである事を特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の表面処理方法。

【請求項6】 前記反応性イオンエッチングに用いる反応性ガスは、 $C_4F_8$ と $CH_2F_2$ を所定の割合で混合したものである事を特徴とする請求項5に記載の表面処理方法。

【請求項7】 前記反応性ガスにおける $CH_2F_2$ の割合は、10～50%である事を特徴とする請求項6に記載の表面処理方法。

【請求項8】 前記反応性イオンエッチングに用いる反応性ガスは、 $CHF_3$ である事を特徴とする請求項5に記載の表面処理方法。

【請求項9】 前記マスクの厚さは100～1000オングストロームである事を特徴とする請求項1～請求項8のいずれかに記載の表面処理方法。

【請求項10】 前記マスクが形成されているピッチは、使用波長を前記被処理部材の屈折率で割った値である事を特徴とする請求項1～請求項9のいずれかに記載の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面処理方法に関するものであり、特に、光学素子の表面に反射防止構造を施すための表面処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、ガラス等から成る光学素子においては、表面反射による戻り光を減少させ、且つ透過光を増加させるために表面処理が行われている。具体的な方法として、一つには、光学素子表面上に薄膜状の物質即ち誘電体薄膜を用いたいわゆる反射防止膜を、単層若しくは複数層成膜する方法がある。これは古くから行われている方法であり、一般的には真空蒸着等の成膜方法によって薄膜を形成する。

【0003】つまり、光学素子表面上に低屈折率物質の

薄膜を単層形成する事により、単一波長の光に対して有効な反射防止効果を得る事ができる。また、低屈折率物質と高屈折率物質の薄膜を交互に形成して複数層とする事により、波長域を有する光に対しても反射防止効果を得る事ができる。さらに、その層数を増す事により、より広い波長域を有する光に対しても反射防止効果を得る事ができる。

【0004】また、低屈折率物質の単層膜を成膜する代わりに、低屈折率物質の微粒子を分散させた膜や多孔質の膜を形成する等の方法もある。これらは、真空蒸着装置等の大規模な設備を必要としない方法である。

【0005】他方、表面処理の具体的な方法として、光学素子表面に微細且つ緻密な凹凸形状を形成する方法がある。一般に、光学素子表面に周期的な凹凸形状を設けた場合、ここを光が透過するときには回折が発生し、透過光の直進成分が大幅に減少する。しかし、凹凸形状のピッチが透過する光の波長よりも短い場合には回折は発生せず、例えば凹凸形状を後述するような矩形としたときに、そのピッチや深さ等に対応する単一波長の光に対して有効な反射防止効果を得る事ができる。

【0006】さらに、凹凸形状を矩形とするのではなく、山と谷、即ち光学素子材料側と空気側の体積比が連続的に変化するような、後述するいわゆる錘形状にする事により、広い波長域を有する光に対しても反射防止効果を得る事ができる。

【0007】このような形状のものを作製する具体的方法としては、例えば特開平5-88001号公報に記載されている如く、陰極線管のフェース部外表面の反射防止膜形成方法において、そのフェース部外表面に、珪酸エステルアルコール溶液にアルコール以外の溶剤により溶解除去可能な皮膜で覆われた粒径1～10 $\mu m$ の微粒子を分散してなる塗布液を塗布して、珪酸エステルと上記皮膜で覆われた微粒子とからなる被覆層を形成したのち、この被覆層を上記溶剤により洗浄して上記微粒子を覆っている皮膜を溶解し、微粒子を除去して珪酸エステルの凹凸膜からなる被覆層を形成するようにした構成としている。

【0008】つまり、エチルシリケートのアルコール溶液に酸化珪素や酸化アルミニウムの微粒子を混合したものを、所望の光学素子表面に塗布した後、その微粒子を除去する事によって、凹凸形状の膜を得るものである。

【0009】また、特開平7-98401号公報に記載されている如く、入射側表面に、高さ又は深さが40～200nmで、最大水平長が200nm以下の山又は谷の多数で形成された微細凹凸面を有する屈折率が1.40以下のフッ素含有層を有する事を特徴とする反射防止膜の構成としている。

【0010】或いは、特開昭63-248740号公報に記載されている如く、ガラスの表面に、金属成分を添加したSi(OR)<sub>4</sub>のアルコール溶液をコーティング

し、焼成してコーティング膜を形成し、このコーティング膜中の金属成分をエッチングして微細な凹凸を持った $\text{SiO}_2$ 膜を形成する構成としている。

【0011】また、特開昭62-96902号公報に記載されている如く、成形用型の表面を、可視光線の $1/3$ の波長の深さから、同波長の $1/50$ までの間の所定の深さの、緻密な鋸状（先端に丸みのあるものも含む）の加工を施し、その型をもってプラスチック成形をする構成としている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した、光学素子表面上に誘電体薄膜を用いた反射防止膜を成膜する方法では、誘電体薄膜の層数が少ない場合には、波長域を有する光に対して反射防止効果を得る事は難しい。そして、広い波長域で反射防止効果を得るためには、多数の誘電体薄膜を成膜する必要がある。さらに、光の入射角によって反射率が変化する事を抑制するためには、より多くの誘電体薄膜を積層する必要がある、要求される性能によっては十数層から数十層になる事もある。

【0013】反射防止膜は、基本的に光の干渉を利用して反射光を打ち消しているため、各誘電体薄膜を成膜する際には、材料の屈折率及び膜厚を高精度に制御する必要があるため、薄膜を積層する層数の増加に伴ってコストアップとなる。また、同じく薄膜を積層する層数が増加するに従い、光学素子である基板の反り等が発生し、歩留まりの低下を招くという問題点がある。

【0014】一方、上述した、光学素子表面に微細且つ緻密な凹凸形状を形成する方法において、図6に模式的な縦断面図で示すように、光学基板1上に矩格子1aを設けた場合には、そのピッチpや深さL等に対応する単一波長の光に対して有効な反射防止効果を得る事はできるが、広い波長域を有する光に対して反射防止効果を得る事は困難である。

【0015】従って、図7に模式的な縦断面図で示すように、光学基板1上に錘形状の突起1bを設ける構成が有効である。また、より広い波長域を有する光に対して反射防止効果を得るためには、同図に示す突起1bのピッチPに対する高さAの比であるアスペクト比が大きい方が望ましい。ところが、上記特開平5-88001号公報、或いは上記特開平7-98401号公報に記載されているような構成では、原理的にアスペクト比1以上の錘形状を形成する事は困難である。

【0016】また、上記特開昭63-248740号公報、或いは上記特開昭62-96902号公報に記載されているような構成では、突起の形状が不規則となる事により、入射光に対して乱反射が生じる恐れがあり、効率が悪くなる。本発明は、このような問題点に鑑み、より広い波長域を有する光に対して反射防止効果を持ち、且つ入射角度依存性の小さい反射防止構造とするため

に、アスペクト比の大きい錘形状を光学素子上に形成する表面処理方法を提供する事を目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明では、被処理部材上にドットアレイ状にマスクを形成してエッチングする表面処理方法であって、前記マスクの径が徐々に減少してそのマスクが消失するまでの間、前記被処理部材をエッチングする事により、その被処理部材上に錘形状を形成する事を特徴とする。

10 【0018】また、前記被処理部材は光学素子である事を特徴とする。また、前記被処理部材の材質は石英ガラスである事を特徴とする。また、前記マスクの材料は、Cr或いはAlのいずれかの金属である事を特徴とする。

20 【0019】また、前記エッチングは、反応性イオンエッチングである事を特徴とする。そして、前記反応性イオンエッチングに用いる反応性ガスは、 $\text{C}_4\text{F}_8$ と $\text{CH}_2\text{F}_2$ を所定の割合で混合したものである事を特徴とする。さらに、前記反応性ガスにおける $\text{CH}_2\text{F}_2$ の割合は、10～50%である事を特徴とする。或いは、前記反応性イオンエッチングに用いる反応性ガスは、 $\text{CHF}_3$ である事を特徴とする。

【0020】また、前記マスクの厚さは100～1000オングストロームである事を特徴とする。また、前記マスクが形成されているピッチは、使用波長を前記被処理部材の屈折率で割った値である事を特徴とする。ここで、使用波長とは、被処理部材の表面処理された部分に入射させる使用光の波長である。

【0021】

30 【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。本発明では、光学素子上にドットアレイ状に金属のマスクを形成した後、反応性イオンエッチングを施し、その際金属マスク径が徐々に減少し、ついには消失するまでの間、光学素子をエッチングする事により、光学素子上に錘形状を形成する事を特徴としている。

40 【0022】図1は、光学素子上にドットアレイ状に金属マスクを形成するプロセスの一例を模式的に示す縦断面図である。まず、同図(a)に示すように、石英或いはガラス等より成る光学基板1上に、ポジ型の電子線レジスト2を約3000オングストロームの厚さでスピコートした後、矢印で示す電子線3により、直径125nm、ピッチ250nmの円形を描画する。次に、同図(b)に示すように、電子線レジスト2の電子線描画した部分を現像により除去する。この部分の直径をD、ピッチをPで表している。

50 【0023】さらに、同図(c)に示すように、Cr或いはAl等の金属4を約500オングストロームの厚さで蒸着する。このとき、電子線レジスト2上と、電子線レジスト2が除去された部分の光学基板1上とに金属4

が蒸着される。最後に、同図(d)に示すように、リフトオフにより電子線レジスト2を全て除去すると、光学基板1上に蒸着された金属4のみが残る。これを金属マスクとして使用する。なお、金属マスクを使用せず、レジストをマスクとして使用した場合は、その膜厚の減少速度が大きいため、錘形状の形成が困難となる。

【0024】このような金属マスクは、平面図で見ると、図2に示すように、金属4がドットアレイ状に配列された状態となっている。このドットの形状は円形である必要はなく、四角形或いはその他の多角形等でもかまわない。なお、金属マスクの厚さは100～1000オングストロームの間で調整する事ができる。ここで、膜厚が薄い場合には、マスクの径が減少する前にマスクが消失してしまい、エッチング後の断面形状が台形形状になってしまう。即ち錘形状の形成が困難となる。逆に、膜厚が厚すぎる場合には、マスクが消失するまでの時間が長くなってしまい、効率が悪くなる。故に、金属マスクの厚さは上記100～1000オングストロームの間である事が望ましい。

【0025】また、金属マスクのピッチは100～300nmの間で調整する事ができる。このピッチは、使用光の波長(使用波長と呼ぶ)を被処理部材(ここでは光学基板1)の屈折率で割った値以下であれば良い。この使用光とは、本実施形態で得られる錘形状を成す反射防止構造部分に入射させる光の事である。

【0026】図3は、金属マスクがドットアレイ状に形成された光学素子に反応性イオンエッチングを施すプロセスの一例を模式的に示す縦断面図である。上述したような、金属4が光学基板1上にドットアレイ状に蒸着されたものを、反応性イオンエッチング装置内にセットし、反応ガスを流してエッチングを行う。ここでは反応ガスとして、 $C_4F_8$ と $CH_2F_2$ を所定の割合で混合したものをを用いている。或いは、 $CHF_3$ を単独で用いても良い。

【0027】但し、エッチング条件は、  
ガス圧力：0.5Pa  
アンテナパワー：1500w  
バイアスパワー：450w  
 $C_4F_8/CH_2F_2$ ：16/14sccm  
エッチング時間：60sec  
である。

【0028】ここで、アンテナパワーとは、プラズマ生成用として装置内のアンテナに印加される高周波電力であり、またバイアスパワーとは、光学基板上にプラズマを引き込むために印加される高周波電力である。また、単位sccmは、standard cubic centimeter per minuteを表す。また、反応ガス中の $CH_2F_2$ の混合割合は、10～50%の間で調整する事ができる。ここで、 $CH_2F_2$ の濃度が低すぎると、後述するエッチング形状のテーパ角度が大きくなりすぎ、アスペクト比が1以下にな

ってしまう。逆に、 $CH_2F_2$ の濃度が高すぎると、テーパ部分がV字ではなくU字形状となってしまう。故に、反応ガス中の $CH_2F_2$ の混合割合は、上記10～50%の間である事が望ましい。

【0029】以上のような条件で、反応性イオンエッチングを開始すると、まず、同図(a)に示すように、光学基板1の金属4(金属マスク)がないところから、テーパTがついた形状で掘れ始める。そして、同図(b)に示すように、徐々に金属マスクもエッチングされてその径が減少しつつ、光学基板1がエッチングされる。さらに、金属マスクが消失するまでエッチングを行うと、図7に示したような錘形状の突起1bが形成される。本実施形態によれば、ピッチPが約250nm、高さAが約750nmの錘形状の突起1bが得られている。

【0030】図4は、本実施形態に従って石英ガラス基板上に形成した、錘形状を成す反射防止構造の、反射分光特性を示すグラフである。同図の横軸に波長(nm)を取り、縦軸に反射率(%)を取っている。そして、石英ガラスのみの特性を破線aで示し、本発明による光学素子の特性を実線bで示している。同図に示すように、400～800nmの広い可視波長域の光に対して、石英ガラスのみの場合は3%強の高い反射率を示しているが、本発明による光学素子の場合は、0.6%以下と十分に低い反射率が得られている事が分かる。

【0031】なお、反射防止構造が形成される被処理部材の材質は、石英ガラスに限定されない。また、本発明による表面処理を金型上に施し、その金型により本実施形態におけるものと同様の機能を持つ光学素子を製造する事も可能である。ちなみに、図5は、本発明の方法により得られる、光学基板1上の錘形状の突起1bの様子を、模式的に示した斜視図である。

#### 【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、より広い波長域を有する光に対して反射防止効果を持ち、且つ入射角度依存性の小さい反射防止構造とするために、アスペクト比の大きい錘形状を光学素子上に形成する表面処理方法を提供する事ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】光学素子上にドットアレイ状に金属マスクを形成するプロセスの一例を模式的に示す縦断面図。

【図2】金属マスクがドットアレイ状に配列された状態を示す平面図。

【図3】金属マスクがドットアレイ状に形成された光学素子に反応性イオンエッチングを施すプロセスの一例を模式的に示す縦断面図。

【図4】本実施形態に従って石英ガラス基板上に形成した、錘形状を成す反射防止構造の、反射分光特性を示すグラフ。

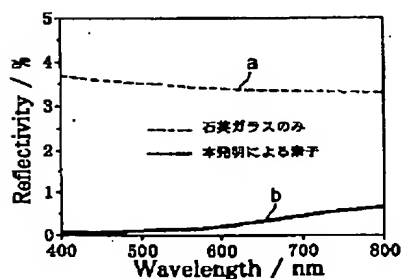
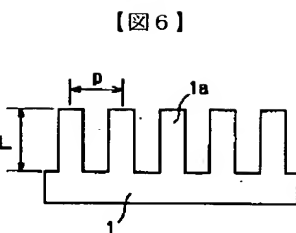
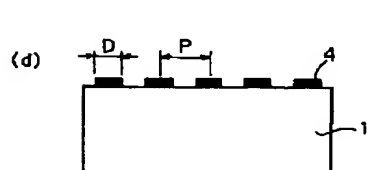
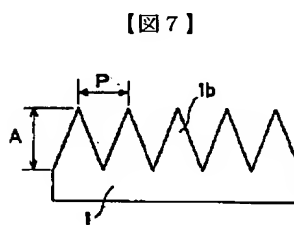
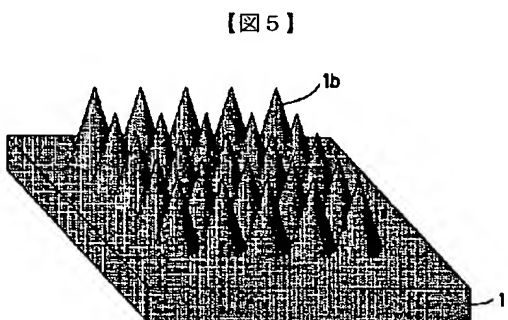
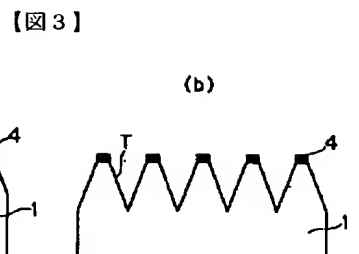
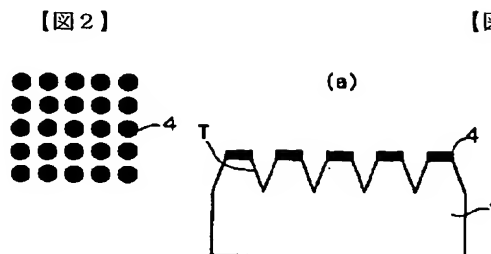
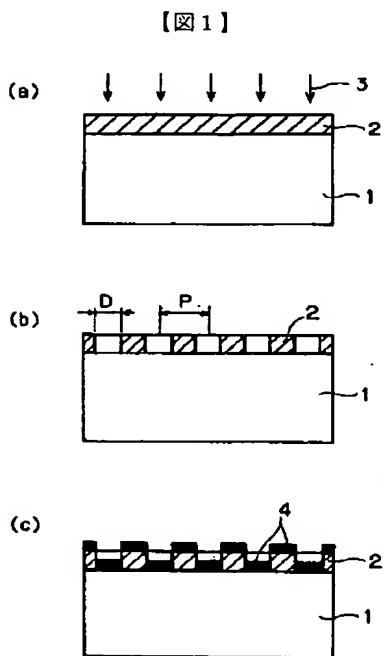
【図5】本発明の方法により得られる、光学基板上の錘形状の突起の様子を、模式的に示した斜視図。

【図6】光学基板の上に矩形の格子を設けた構成を模式的に示す縦断面図。

【図7】光学基板の上に鍾形状の突起を設けた構成を模式的に示す縦断面図。

【符号の説明】

- 1 光学基板
- 2 電子線レジスト
- 3 電子線
- 4 金属



フロントページの続き

(72)発明者 豊田 宏

大阪府和泉市桑原町247番地の5 ファロ  
一和泉102号

F ターム(参考) 2K009 AA12 BB02 CC14 DD12  
4G059 AA01 AA20 AB07 AB11 AC04  
BB01 BB13  
4K057 DA05 DA11 DB11 DD03 DE06  
DN03